

Màster en Enginyeria de l'Energia

**Estudio del uso de la fotocatalísis
para la degradación de materia
orgánica y obtención de H₂ de aguas
residuales**

MEMORIA

Autor: Pablo Simón Vicente

Director: Jordi Llorca Piqué

Co-director: Albert Casanovas Grau

Convocatòria: 15 de abril del 2016



Agradecimientos

Agradezco al **Dr. Jordi Llorca Piqué**, como director de esta Tesis Final de Máster, por haberme dado la oportunidad y su confianza para realizar el proyecto y al **Dr. Albert Casanovas Grau**, como Técnico del Laboratorio del Hidrógeno, del Instituto de Técnicas Energéticas de la Universidad Politécnica de Catalunya (INTE-UPC). Gracias a los dos por toda la ayuda tanto técnica como moral durante la realización del proyecto. Especialmente a Albert por su obsesión con crear personas autónomas que con su acompañamiento tengan un aprendizaje profundo basado en el trabajo individual.

Agradezco a los amigos de las aguas municipales de Burgos por proporcionarme las muestras de aguas residuales para la elaboración del proyecto.

Gracias a todos los compañeros del laboratorio del hidrógeno que siempre han estado pendientes de uno, tanto en lo técnico como en lo personal.

Resumen

El presente proyecto pretende evaluar la compatibilidad de obtención de hidrógeno con la depuración de aguas residuales mediante la fotocatalisis heterogénea con catalizadores basados en TiO_2 y nanopartículas de $\text{Au}_{50}\text{Cu}_{50}$.

Primeramente, se realizaron todos los experimentos en fase gaseosa tomando como referencia una solución de etanol-agua, realizando los experimentos posteriormente con la mezcla líquida etanol-agua, así como con aguas residuales de la industria cervecera y del papel reciclado.

La parte central del proyecto consiste en la optimización del proceso de fotocatalisis evaluando el rendimiento de la obtención de hidrógeno y su actividad conforme a los siguientes parámetros:

1. Elección de la fuente de luz:
 - Fibras.
 - Cilindro de metacrilato.
2. Distancia óptima del monolito respecto a la fuente de luz ultravioleta.
3. Relación entre la producción de H_2 y gramos de catalizador.
4. Relación entre la producción de H_2 y porcentaje de la cantidad de metal utilizado (1-2% con una concentración de metal de 40 mmole/l).

La segunda parte del proceso consistió en realizar la valoración de la demanda química de oxígeno de las tres muestras líquidas utilizadas:

- Etanol-agua.
- Agua residual de la industria de la cerveza.
- Agua residual de la industria del papel reciclado.

Una vez optimizado el proceso se llevó a cabo el test catalítico de la solución etanol-agua y posteriormente de las aguas residuales de muestra para conocer la posibilidad de obtención de hidrógeno y la reducción de su demanda química de oxígeno tras el proceso fotocatalítico.

Índice:

1.	Introducción:	1
2.	Objetivos:.....	4
2.1	Objetivo general:	4
2.2	Objetivos específicos:	4
2.2.1	Optimizar el proceso de fotocatalisis para la obtención de hidrógeno y actividad siguiendo la evaluación de diferentes parámetros:.....	4
2.2.2	Evaluar y comparar la obtención de hidrógeno y subproductos de las reacciones dadas para el fotocatalizador Au-Cu/TiO ₂ con aguas residuales reales de fábricas de papel y cerveza.....	4
2.2.3	Cuantificar la demanda química de oxígeno de las aguas residuales de muestra y compararlas con la demanda química de oxígeno de la mezcla etanol-agua	4
3.	Marco teórico:	5
3.1	Tecnologías de depuración de aguas.	6
3.1.1	Procesos físicos.....	6
3.1.2	Procesos químicos	6
3.1.2.1	Tratamientos fotoquímicos convencionales de aguas.....	7
3.1.3	Procesos biológicos:.....	9
3.2	Parámetros más influyentes en el proceso de fotocatalisis con TiO ₂ :	9
3.3	Tipología del fotoreactor.....	10
4.	Metodología:	11
4.1	Preparación de fotocatalizadores.....	11
4.2	Preparación de la solución etanol-agua.	14
4.3	Preparación del fotoreactor para reactivos gaseosos.	18
4.4	Fotoactividad de los fotocatalizadores en la producción de hidrógeno	19
4.5	Optimización del proceso	20
4.5.1	Comparación de la Transmisión de la fuente de luz.....	20
4.5.2	Distancia de la fuente de luz al monolito.	21
4.5.3	Obtención de H ₂ con catalizador sin nanopartículas Au ₅₀ Cu ₅₀ normalizado por g de catalizador y por cm ²	24
4.5.4	Obtención de H ₂ con catalizador con un 1% de nanopartículas de Au ₅₀ Cu ₅₀	27

4.5.5 Obtención de H ₂ duplicando la longitud de los canales del monolito con un 1% de nanopartículas de Au50Cu50.....	31
4.6 Cálculo de la cantidad de la demanda química de oxígeno (DQO).	31
4.6.1 Preparación de los reactivos:.....	32
4.6.2 Procedimiento:	32
4.7 Preparación de las aguas de muestra.....	33
4.8 Preparación del fotoreactor para introducir líquido.	34
5. Resultados:	36
5.1 Demanda química de oxígeno DQO (mg/l) de las muestras recogidas.....	36
5.2 Obtención de H ₂ de las muestras líquidas analizadas.	36
6. Conclusiones:.....	38
7. Bibliografía:.....	39

1. Introducción:

El modelo energético actual como base desarrollista de nuestras sociedades modernas ha demostrado ampliamente su fracaso frente a una sociedad cada vez más globalizada, donde la aspiración generalizada es poder vivir de forma pacífica y donde los recursos naturales son limitados.

Este modelo energético se basa en recursos naturales no renovables, los cuales cada vez son más escasos o necesitan de una mayor tecnología e inversión para su extracción.

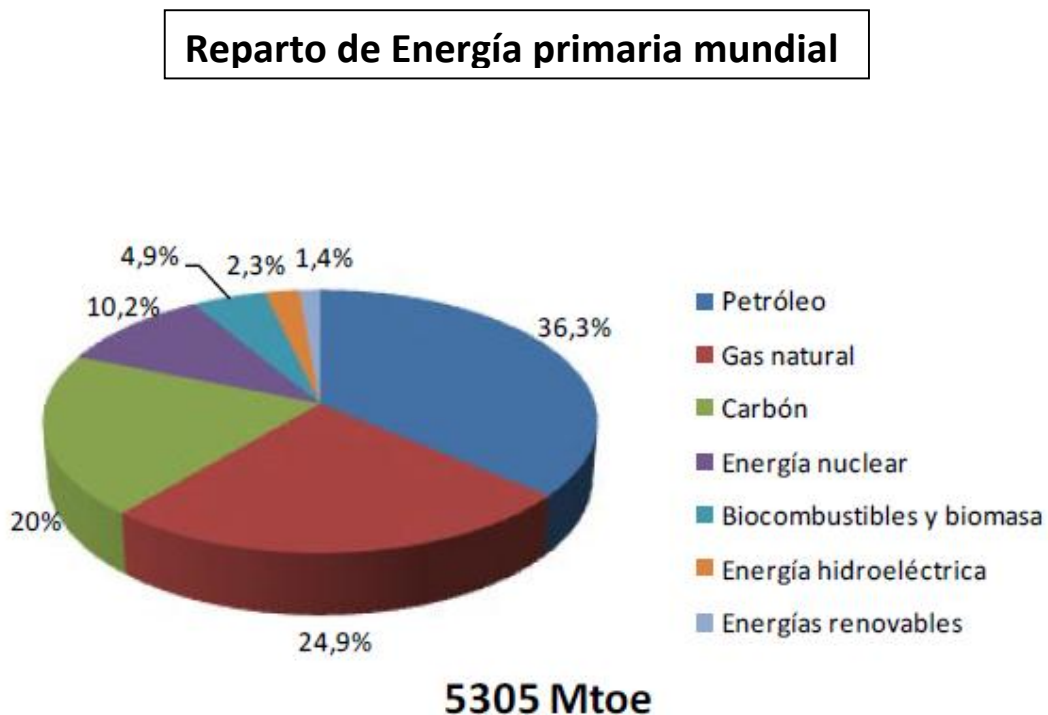


Figura 1. Representación del suministro de energía primaria mundial (2011) del Key world energy statistics.

El nuevo modelo energético pretende no promover el cambio climático, la contaminación con la problemática de los gases de efecto invernadero que potencian el cambio climático, los desastres naturales cada vez más frecuentes, las sequías y por consiguiente el desplazamiento forzoso de poblaciones y los conflictos armados por el control de territorios donde se conservan grandes yacimientos energéticos.

Entre las nuevas tecnologías que pretenden mejorar el actual sistema energético se encuentran las relacionadas con el hidrógeno. Al recombinar este gas con oxígeno, bien en una celda de combustible o en un sistema de combustión, podemos producir electricidad o utilizarlo como combustible produciendo idealmente sólo H₂O.

En la tierra no existe hidrógeno molecular, por lo tanto, hay que generarlo a partir de otros compuestos que lo contienen, el más abundante es el agua. Su generación a partir

de ésta tiene un coste elevado debido al gran aporte energético necesario. En la actualidad es necesario seguir investigando estos procesos para encontrar métodos más asequibles para su obtención.

El uso del hidrógeno puede contribuir dentro de este nuevo modelo energético con varias características muy interesantes:

- El hidrógeno como transportador de energía puede ser utilizado como combustible, siendo su poder calorífico muy superior al de la gasolina. La combustión de la gasolina aporta 40 kJ/kg mientras que la del hidrógeno es tres veces superior con un aporte de 122 kJ/kg.
- La mayoría de las personas tiene acceso al agua como recurso para su posible producción.
- La economía del hidrógeno podría cambiar el modelo energético mundial, debido a la descentralización de la generación energética, donde cualquier persona podría ser generadora o consumidora, esto se expresaría en un cambio en las relaciones de poder determinadas por la propiedad de los recursos.
- Se favorecería un modelo energético más local donde el uso de *smart grids* [5] favorecería la eficiencia del sistema.

La relación entre el agua y la energía han estado desde siempre relacionadas; tanto que la producción de energía requiere grandes cantidades de agua y la gestión del agua requiere grandes cantidades de energía, ya que el agua al tener que ser tratada para su uso se puede considerar como un recurso no renovable.

El gran desarrollo industrial y la utilización de enormes cantidades de agua para todos sus procesos se ha convertido en un tema de gran importancia para la sociedad actual, ya que la relación energía y agua está completamente relacionada con la degradación del medioambiente y el cambio climático.

Actualmente todas las políticas europeas tienden a la sostenibilidad y eficiencia energética en todos los procesos. Siendo esta relación tan importante, se ha llegado a crear una forma de evaluar su impacto a través de la huella energética del agua y la huella hídrica de la energía. Así por ejemplo podemos evaluar la huella de la gestión de las aguas residuales ^[2] (recogida y tratamiento) en 0,5-0,7 kWh/m³ [5].

La depuración de los 3.000 hm³/año de aguas residuales urbanas del territorio nacional, por su parte, conlleva otro 1% del consumo energético nacional. Si consideramos el transporte, potabilización y reutilización del agua que no se encuentra estimado en los

datos anteriores, este ciclo doméstico e industrial puede considerarse como un gran consumidor de energía, ya que se estima en un 2-3% del consumo energético total.

Todos estos datos nos muestran la importancia de optimizar los procesos de depuración de aguas y el gran ahorro energético que puede suponer desarrollar procesos de fotocatalisis aportando un valor añadido al proceso al poder producir hidrógeno durante el mismo tratamiento de las aguas.

Existen diferentes tipos de contaminantes que se clasifican como los orgánicos y los “emergentes”¹, siendo éstos últimos sustancias sintéticas bioactivas utilizadas en la agricultura, la ganadería, industria cosmética, higiene, fármacos de uso veterinario y humano, etc.

Estos contaminantes son vertidos de manera continua al medio ambiente, afectando a las aguas superficiales y subterráneas, siendo compuestos que no se llegan a eliminar en su totalidad con los procesos convencionales en su tratamiento. Por este motivo la fotocatalisis pasa a ser un método tan interesante, aunque todavía no se ha conseguido rentabilizar el proceso para una amplia utilización de forma industrial.

El presente proyecto pretende dar un paso más a la hora de abrir una puerta para compatibilizar la depuración de aguas mediante procesos fotocatalíticos de aguas residuales con componentes orgánicos y la posible obtención de hidrógeno como valor añadido del proceso y así su posible utilización directa en procesos industriales, generación de energía eléctrica mediante pilas de combustible o producción de energía térmica.

¹ “Contaminantes emergentes” corresponden en la mayoría de los casos a contaminantes no regulados, que pueden ser candidatos a regulación futura sobre sus efectos potenciales para la salud y los datos sobre su incidencia. Ejemplos de los compuestos que han emergido recientemente, como: surfactantes, productos farmacéuticos, productos para el cuidado personal, aditivos de las gasolinas, antisépticos, aditivos industriales, esteroides y hormonas y subproductos de la desinfección del agua. (Barceló,2003)

2. Objetivos:

2.1 Objetivo general:

Evaluar experimentalmente la obtención de hidrógeno y la degradación simultánea de materia orgánica de aguas residuales reales mediante la fotocatalisis heterogénea con un catalizador basado en dióxido de titanio (TiO₂) con nanopartículas de Au₅₀Cu₅₀.

2.2 Objetivos específicos:

2.2.1 Optimizar el proceso de fotocatalisis para la obtención de hidrógeno a partir de la evaluación de diferentes parámetros:

- Tipo de la fuente de luz utilizada.
- Distancia de la fuente de luz al fotocatalizador.
- Tamaño de canal utilizado manteniendo constantes los gramos de catalizador por unidad de superficie.
- Cantidad de fotocatalizador por cm².
- Porcentaje de metal utilizado en la formulación del fotocatalizador.

2.2.2 Evaluar y comparar la obtención de hidrógeno y subproductos de las reacciones dadas para el fotocatalizador Au-Cu/TiO₂ con aguas residuales reales de fábricas de papel y cerveza.

2.2.3 Cuantificar la demanda química de oxígeno de las aguas residuales reales, antes y después del proceso fotocatalítico, y compararlas con la demanda química de oxígeno de una mezcla modelo de etanol-agua.

3. Marco teórico:

La presente Tesis se centra en el estudio del uso de la fotocatalisis como proceso aplicable para la purificación de aguas residuales, por medio de la degradación de su materia orgánica y obtención simultánea de hidrógeno para su uso como vector energético.

Aunque la mayor cantidad de hidrógeno se encuentra en el agua, existen otros compuestos a partir de los cuales se puede extraer el hidrógeno, como los alcoholes, éteres, ester, etc., compuestos existentes en la materia orgánica de las aguas residuales.

El catalizador escogido para la realización de este trabajo está basado en TiO₂ decorado con nanopartículas de oro-cobre, debido a:

1-Su "bandgap" o diferencia de energía entre la banda de valencia y la banda de conducción se puede superar con la radiación ultravioleta, favoreciendo el salto de electrones de una a otra y, por ende, el proceso fotocatalítico.

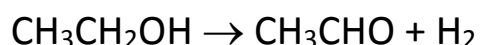
2- El catalizador favorece la reacción de conversión de reactivos a productos disminuyendo la energía de activación para que ésta se produzca con mayor facilidad.

Actualmente los procesos de depuración de aguas mediante fotocatalisis son procesos de oxidación total donde la producción de hidrógeno es inexistente.

El experimento aspira a la obtención de hidrógeno a partir de una reacción asistida por un fotocatalizador y luz en condiciones anaerobias.

Todos los experimentos iniciales realizados en este trabajo para la optimización del proceso de fotocatalisis se han realizado con la una mezcla modelo de etanol más agua desionizada. El sistema propuesto pretende implantar las reacciones de obtención de H₂ a partir de materia orgánica usando un fotocatalizador y radiación ultravioleta.

La principal reacción que tiene lugar es la de deshidrogenación de etanol, obteniendo acetaldehído e hidrógeno (1), aunque no es descartable la generación de hidrógeno también a partir del agua.



Reacción (1)

3.1 Tecnologías de depuración de aguas.

3.1.1 Procesos físicos

La Tabla 1 muestra los procedimientos físicos habituales para la depuración de aguas residuales.

Proceso	Tipo	Principal factor de consumo energético	Calificación energética
Rejillas	convencional		Baja
Tamices	Convencional		Baja
Sedimentador	Convencional		Baja
Desarenador	Convencional		Baja
Desengrasado	Convencional		Baja
Flotación	Específico	Bombas de alta presión	Media
Filtración por arena	Convencional	Bombas	Baja
Micro/ultra filtración	Específico	Bombas de alta presión	Media
Pervaporación	Específico	Bombas de vacío	Alta
Evaporación	Específico	Calor	Alta
Electrodialisis	Específico	Campo eléctrico	Media
Stripping (Vapor/aire)	Específico	Ventiladores y bombas	Baja
Intercambio iónico	Específico	Bombas	Baja
Carbono activo	Específico	Bombas	Baja

Tabla 1. Procesos físicos en el tratamiento de aguas residuales [5].

3.1.2 Procesos químicos

Los procesos químicos tienen en común que se agrega una sustancia química al flujo de agua y en muchos casos se combina con otros procesos (flotación, sedimentación, *stripping*) para eliminar los contaminantes. Tienen consumos energéticos bajos, debidos principalmente por bombas de dosificación y bombas de circulación y agitadores (Tabla 2).

Proceso	Tipo	Principal factor de consumo energético	Calificación energética
Neutralización	21	Bombas	Baja
Coagulación/floculación	15	Bombas/mezcladoras	Baja
Precipitación	17	Bombas/mezcladoras	Baja
Desemulsionado	18	Bombas	Baja
Detoxificación	20	Bombas	Baja
Electrocoagulación	16	Campo eléctrico, bombas	Alta
Electrolisis (por membranas)	19	Campo eléctrico, bombas de alta presión	Alta
Oxidación química	22	Bombas, generador de ozono, luz UV	Media

Tabla 2. Procesos químicos en el tratamiento de aguas residuales [5]

Dentro de los procesos químicos como muestra la tabla 2 existe la oxidación química mediante radiación ultravioleta.

3.1.2.1 Tratamientos fotoquímicos convencionales de aguas

La fotocatalisis es un proceso fotoquímico donde se transforma la energía solar en energía química sobre la superficie de un semiconductor que actúa como catalizador.

Cuando un fotón de energía superior a la energía de banda prohibida incide sobre el semiconductor se produce un salto de un electrón de la banda de valencia a la banda de conducción generando un hueco en la banda de valencia, este proceso es denominado fotoexcitación. Es ahora donde se produce una recombinación y el electrón de la banda de conducción es atrapado por la molécula de oxígeno formando radicales de superóxido en condiciones aerobias, o bien es atrapado por los protones para formar hidrógeno en condiciones anaerobias (como las utilizadas en este trabajo). En la capa de valencia el hueco es aprovechado por los grupos OH⁻ generando los radicales hidroxilos los cuales son altamente reactivos frente a la mayoría de compuestos orgánicos y algunos inorgánicos, reaccionando con los componentes contaminantes del medio y produciendo generalmente dióxido de carbono (CO₂) y agua H₂O en condiciones aerobias, u otros productos parcialmente oxidados en condiciones anaerobias (acetaldehído en el caso de utilizar etanol).

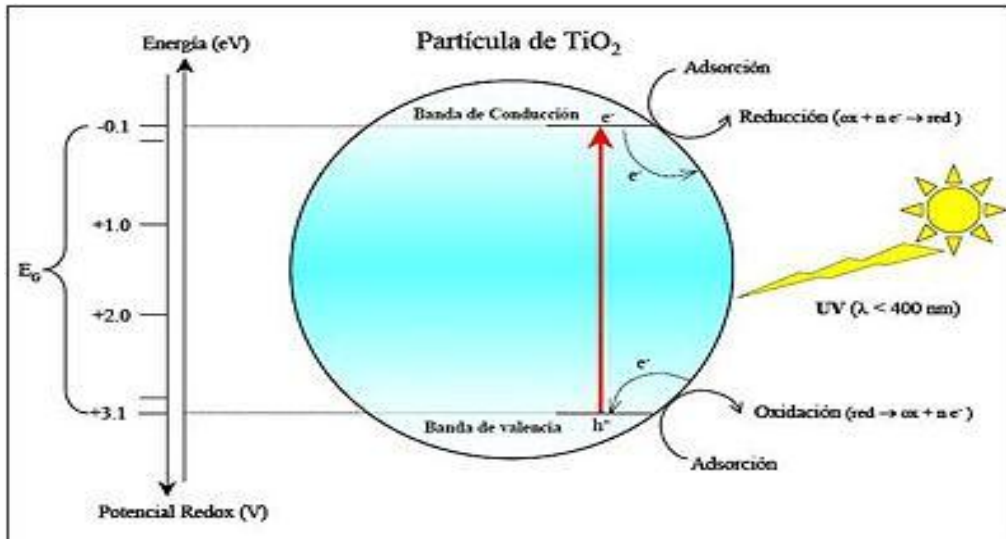


Figura 2. Proceso de fotocatalisis con TiO_2 . [7]

La eficiencia de las reacciones depende de la capacidad de absorción de la radiación y de la presencia de otros compuestos que absorben a la misma longitud de onda. [4] Cuanto más baja es la longitud de onda absorbida más energía es aportada y por lo tanto más fácil es la ruptura de los enlaces de los compuestos orgánicos. Por ejemplo, una radiación con longitud de onda de 254 nm lleva asociada una energía de 471 kJ/mol mientras que con una longitud de onda menor de 179-200 nm lleva asociada una energía de (704-598 kJ/mol) [4].

Durante el proceso de foto-oxidación aerobio de aguas residuales la luz facilita reacciones de oxidación total a CO_2 iniciadas por la presencia de radicales libres. Para que todas estas reacciones se lleven a cabo y se formen multitud de radicales libres, es necesaria la presencia de agentes oxidantes. Los más usuales son el peróxido de hidrógeno y el ozono. El peróxido de hidrógeno es muy interesante para el proceso de tratamiento de aguas cuando se desean aguas con un alto grado de pureza.

Los procesos de oxidación avanzada (POA) consisten básicamente en la formación de estos radicales libres especialmente radical hidroxilo altamente oxidantes. Los cuales contribuyen a la mineralización total de los compuestos contaminantes presentes en los efluentes industriales [4]. En cambio, en condiciones anaerobias los electrones reaccionan con los protones y para facilitar el proceso se añaden nanopartículas metálicas, las cuales retienen los electrones en su estructura electrónica y, de este modo, se alarga la vida del par hueco-electrón.

3.1.3 Procesos biológicos:

Se realizan con microorganismos bajo condiciones controladas, acelerando el proceso natural de descomposición y neutralización de los residuos [3]. En el proceso participan distintas reacciones microbiológicas para eliminar o transformar diferentes tipos de materia orgánica, nutrientes y muchos otros elementos químicos tales como el sulfuro y los metales (Tabla 3).

Proceso	Tipo	Principal factor de consumo energético	Calificación energética
Biofiltro	Convencional	Bombas	Baja
Biodisco	Convencional	Bombas, motor del disco	Baja
SBR	Específico	Bombas, soplante	Media
Fangos activados	Convencional	Bombas, soplante	Media
MBR	Específico	Bombas, soplante	Media
Depuración anaerobia	Específico	Bombas/motor de gas	Positiva

Tabla 3. Procesos biológicos para la depuración de aguas residuales [5].

3.2 Parámetros más influyentes en el proceso de fotocatalisis con TiO₂:

Grueso de la capa de catalizador: En función de la profundidad de la capa aplicada en la superficie monolítica el proceso fotocatalítico tendrá más o menos eficiencia. Existe un óptimo entre la transferencia de masa y la transferencia de fotones en el catalizador.

Longitud de onda e intensidad de la luz: El dióxido de titanio absorbe longitudes de onda inferiores a 400 nm, que corresponden al espectro ultravioleta. Cualquier radiación de estas características tendrá la capacidad de generar en el semiconductor pares electrón-hueco.

La distancia de penetración de los fotones dentro de la partícula de TiO₂ es más corta cuanto menor es la longitud de onda ya que son absorbidos por el semiconductor. Debido a esto, el empleo de longitudes de onda más corta (UVC) generan los pares electrón-hueco más cerca de la superficie, siendo menor el tiempo empleado para la migración de estos pares electrón-hueco hasta la superficie del semiconductor y, por tanto, menores las posibilidades para que ocurra la recombinación de los mismos antes de que se produzca en la superficie de la partícula las reacciones con los compuestos químicos presentes en el agua. En conclusión, el aprovechamiento de la energía absorbida es mayor cuanto menor es la longitud de onda empleada.

- **pH:** se ha comprobado como el pH afecta la carga superficial y las posiciones de los máximos y mínimos de las bandas electrónicas del TiO₂ debido a su carácter anfotérico ².
- **Concentración inicial del contaminante:** las ecuaciones cinéticas de degradación fotocatalítica siguen generalmente el mecanismo de Langmuir-Hinsenwood donde la velocidad de reacción varía proporcionalmente a la fracción de superficie cubierta por el sustrato.

3.3 Tipología del fotoreactor.

El reactor utilizado en este trabajo se ha fabricado a medida por la casa Trallero and Scheel, está compuesto por dos partes tubulares bien diferenciadas que poseen dos orificios en la parte superior y lateral por donde se conectan las salidas o entradas de los reactivos, estos orificios se encuentran cerrados con tapones roscados para su utilización en la entrada de los gases como de la fuente de luz. Las dos partes tubulares son de vidrio y terminan en forma de regleta plana para unirse por una junta tórica (figura 8).

² Anfotérico: Sustancias que puede actuar como ácido y como base.

4. Metodología:

4.1 Preparación de fotocatalizadores.

Se prepararon diferentes monolitos con catalizador TiO₂ y TiO₂ más nanopartículas de Au₅₀Cu₅₀. Los monolitos están compuestos de un material cerámico llamado cordierita, (Al₄Mg₂Si₅O₁₈), todos ellos comparten un diámetro de 1,6 cm y 2,05 cm de longitud y por lo tanto el mismo volumen (cm³), pero el distinto tamaño de los canales hace que se obtengan distintas áreas, siendo estas de (ver figura 3):

1º Monolito de 100 celdas por pulgada cuadrada (*cells per square inch, cpsi*) y que contiene 21 canales cuadrados de 0,25 cm de ancho y 0,05 cm de pared estructural, presentando un área total de 46,3 cm².

2º Monolito de 400 cpsi que contiene 45 canales cuadrados de 0,12 cm de ancho y 0,05 cm de pared estructural, presentando un área total de 98.2 cm².

3º Monolito de 900 cpsi contiene 76 canales cuadrados de 0,08 cm de ancho y 0,05 cm de pared estructural, presentando un área total de 167.0 cm².

Esta área ha sido calculada según la relación de cm²/cm³ que aparece en la bibliografía del fabricante [1].

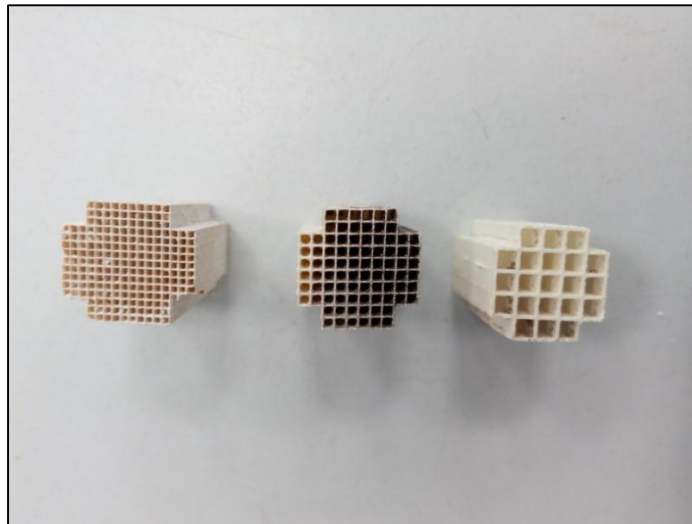


Figura 3. Monolitos cerámicos de 900, 400 y 100 cpsi de izquierda a derecha respectivamente.

Con el objetivo de comprobar la proporcionalidad entre superficie de catalizador expuesta y producción de H₂ se impregnaron los monolitos con la misma carga de catalizador, obteniendo un valor de 5 g de TiO₂/cm². La tabla 4 muestra el valor teórico de la cantidad de gramos de catalizador utilizada por monolito conforme a su superficie.

Tipo de monolito	g catalizador
Monolito 100 cpsi	0,23 g TiO ₂
Monolito 400 cpsi	0,49 g TiO ₂
Monolito 900cpsi	0,83 g TiO ₂

Tabla 4.gramos de catalizador TiO₂ por tipo de monolito.

Impregnación del precursor del óxido de titanio en los monolitos:

Cada monolito se sumergió en 0,75 ml de isopropóxido de titanio liquido [Ti(OCH(CH₃)₂)₄] (Alfa Aesar, 97%) en vasos de precipitados de 25 ml.

Debido a la rápida hidrólisis del isopropóxido de titanio se realizó la impregnación de los monolitos en la campana de extracción bajo atmósfera inerte (N₂).

Con el fin de garantizar la máxima homogeneidad del isopropóxido de titanio en las paredes de los canales del monolito se procedió a un secado de 30 min a temperatura ambiente y 30 minutos a 393 K en una estufa con soporte para rotación axial (figura 4).

Para finalizar se calcinaron los monolitos a 723 K durante 4 horas con un incremento térmico de 10 K/min; transformándose el precursor de titanio completamente a óxido de titanio (TiO₂) y perfectamente adherido a la superficie porosa de cordierita.



Figura 4. Estufa con elemento rotatorio utilizado

Este proceso de impregnación del monolito se repitió las veces necesarias hasta alcanzar los 5 g/cm² calculados anteriormente.

Para concluir con la preparación del fotocatalizador se impregnaron los monolitos con una solución que contenía nanopartículas de Au₅₀Cu₅₀ con el objetivo de conseguir un

catalizador compuesto por un 99% en peso de TiO₂ y un 1% de nanopartículas Au₅₀Cu₅₀ y otro catalizador compuesto por un 98% en peso de TiO₂ y un 2% de nanopartículas Au₅₀Cu₅₀.

Para conocer la cantidad en gramos necesaria de Au₅₀Cu₅₀ se realizó el siguiente cálculo tomando, por ejemplo, como valor de referencia los 0,23 g de TiO₂ que aparecen en la tabla número 5:

Catalizador con un 1% de Au₅₀Cu₅₀ → $(1\% \times 0,20)/99\% = 0.002 \text{ g Au}_{50}\text{Cu}_{50}$.

Catalizador con un 2% de Au₅₀Cu₅₀ → $(2\% \times 0,20)/98\% = 0.004 \text{ g Au}_{50}\text{Cu}_{50}$.

Monolito (cpsi)	catalizador	Monolito (g)	Monolito (g) + fct	Monolito + TiO ₂ + nano partículas (g)	catalizador (mg)	Carga fotocatalítica (mg fct/cm ²)
100	Au ₅₀ Cu ₅₀	1,63	1,80	1,80	0,23	5
400	Au ₅₀ Cu ₅₀	1,55	2,04	2,04	0,48	5
900	Au ₅₀ Cu ₅₀	1,18	1,93	1,93	0,75	5

Tabla 5. Peso fotocatalizadores según monolito de cordierita, TiO₂ y nanopartículas.

Fct: fotocatalizador.

Las suspensiones con las nanopartículas de Au₅₀Cu₅₀ vienen directamente preparadas por el grupo de dendrímeros moleculares del departamento de química inorgánica de la Universidad de Barcelona.

Mediante impregnación libre se depositaron las nanopartículas sobre la superficie del dióxido de titanio. Se preparó una suspensión compuesta por 0,75 ml de tolueno + nanopartículas Au₅₀Cu₅₀ que fue introducida de forma uniforme gota a gota sobre las paredes de todos los canales, buscando una máxima homogeneidad.

Finalmente, los fotocatalizadores se calcinaron a 673 K durante 2 horas con un incremento térmico de 10 K/min. Durante el proceso de calcinación el tolueno se evapora y el dodecanotiol que encapsula las nanopartículas metálicas se descompone y éstas se adhieren al TiO₂.

4.2 Preparación de la solución etanol-agua.

Se preparó una mezcla acuosa etanol-agua tal que al saturar un gas portador (en nuestro caso argón) con esta mezcla se obtenga una relación molar EtOH-H₂O en la fase gas de 1:10.

La presión de vapor (P_V) del agua a 296 K es 2,552 kPa y la del etanol es de 6,35 kPa como se puede ver en las tablas 6 y 7 y figuras 5 y 6.

figura

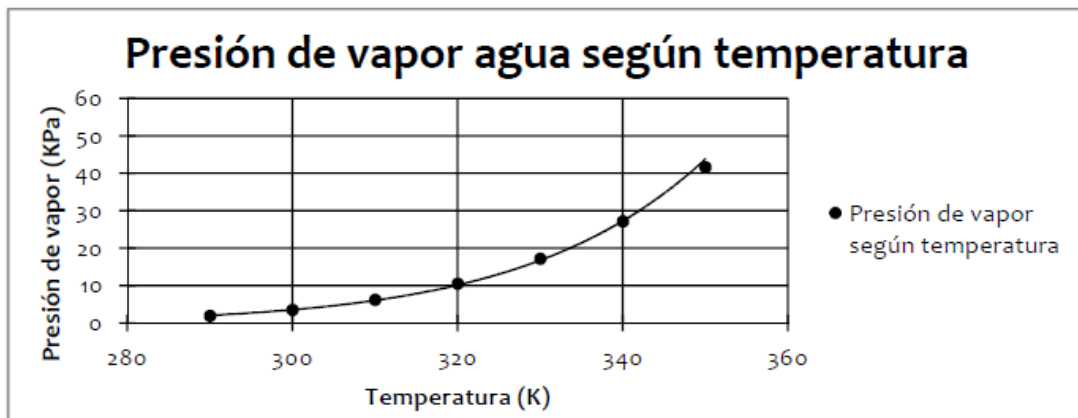


Figura5. Presión de vapor del agua según temperatura. [6].

Temperatura (°C)	Temperatura (K)	Presión de vapor del agua (kPa)
16,85	290	1,92
26,85	300	3,54
36,85	310	6,23
46,85	320	10,54
56,85	330	17,23
66,85	340	27,17
76,85	350	41,65

Tabla 6. Presión de vapor agua según temperatura [6].

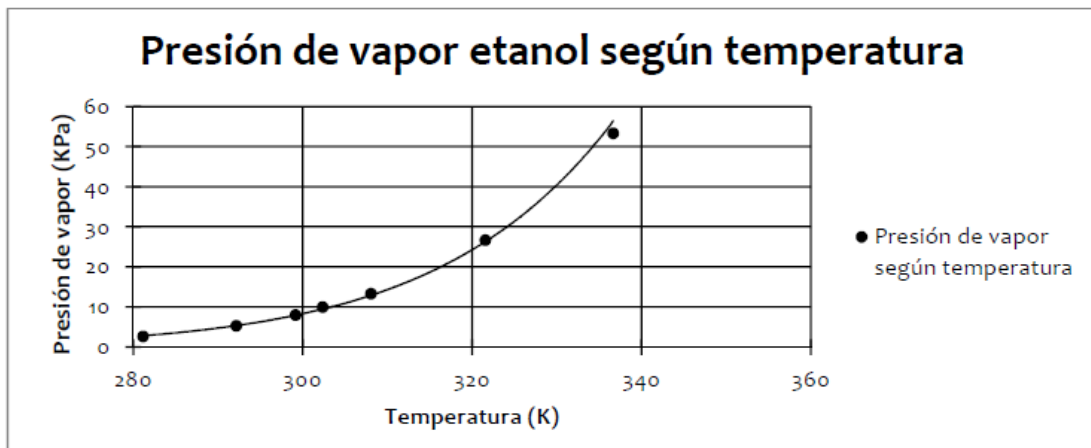


Figura6.Presión de vapor del etanol según temperatura [6].

Temperatura (°C)	Temperatura (K)	Presión de vapor del etanol (KPa)
8	281,15	2,67
19	292,15	5,33
26	299,15	8
29,2	302,35	10
34,9	308,05	13,33
48,4	321,55	26,67
63,5	336,65	53,33

Tabla 7.Presión de vapor del etanol según temperatura [6].

El volumen total de la mezcla es de 100 ml y la temperatura y presión consideradas es de 296 K presión atmosférica. La presión total es la suma de las presiones parciales de la mezcla utilizada, argón, etanol y agua. El número de moles totales es la suma del número de moles de argón, agua y etanol.

$$P_{total} = 1atm = P(argon) + P(agua) + P(etanol)$$

$$n_{total} = n(argon) + n(agua) + n(etanol)$$

El caudal establecido para todo el experimento es de 30 ml/min.

La presión parcial (P) es igual a la fracción molar (Xi) del compuesto en la mezcla multiplicado por su presión de vapor (Pv), la cual depende de la temperatura.

$$P(\text{etanol}) = X(\text{etanol}) * P_v(\text{EtOH})$$

$$P(\text{agua}) = X(\text{agua}) * P_v(\text{agua})$$

$$P(\text{argón}) = P_{\text{total}} - P(\text{agua}) - P(\text{EtOH})$$

Conociendo su relación podemos sustituir en la siguiente ecuación:

$$\frac{P(\text{agua})}{P(\text{etanol})} = \text{Relación molar}$$

$$\frac{X(\text{agua}) * P_v(\text{agua})}{X(\text{etanol}) * P_v(\text{EtOH})} = \text{Relación molar}$$

La fracción molar total es la suma de las fracciones molares de los reactivos:

$$X(\text{agua}) + X(\text{etanol}) = X(\text{total})$$

$$X(\text{agua}) + X(\text{etanol}) = 1$$

Por lo tanto si nuestra mezcla requerida contiene un 10% etanol y un 90% de agua tenemos una relación molar de $\frac{1}{9}$ respectivamente.

La presión de vapor del etanol y agua a 296 K es la siguiente:

$$P_v(\text{EtOH}) = 6,35 \text{ kPa}$$

$$P_v(\text{agua}) = 2,55 \text{ kPa}$$

Por lo tanto:

$$\frac{X(\text{etanol}) * 6,35}{1 - X(\text{etanol}) * 2,55} = \frac{1}{9};$$

$$X(\text{etanol}) = 0,04$$

$$X(\text{agua}) = 1 - X(\text{etanol}) = 0,95$$

$$P(\text{agua}) = X(\text{agua}) * P_v(\text{agua}) = 0,95 * 2,55 = 2,43 \text{ kPa}$$

$$P(\text{etanol}) = X(\text{etanol}) * P_v(\text{etanol}) = 0,04 * 6,35 = 0,254 \text{ kPa}$$

$$P(\text{argón}) = P_t - P(\text{agua}) - P(\text{EtOH}) = 1 - 0,95 - 0,04 = 0,01 \text{ kPa}$$

Ahora conociendo su peso molecular podemos calcular los gramos a los que corresponde su fracción molar.

Peso molecular agua=18,02 g/mol.

Peso molecular etanol=46,06 g/mol.

$$18,02 \frac{\text{g}}{\text{mol}} * 0,95 \text{ mol} + 46,06 \frac{\text{g}}{\text{mol}} * 0,04 \text{ mol};$$

$$17,11 \text{ g (agua)} + 1,84 \text{ g (etanol)} = 18,95 \text{ g}$$

Para el agua:

$$V = \frac{M}{D} = \frac{17,11}{1} = 17,11 \text{ ml}$$

Para el etanol:

$$V = \frac{M}{D} = \frac{1,84}{0,789} = 2,33 \text{ ml}$$

Para finalizar calculamos los gramos de agua y de etanol para una mezcla total de 100 g, con los gramos obtenidos anteriormente donde nuestra suma de etanol + agua =18,95 g.

$$\frac{100 * 17,11\text{g}}{18,95} = 90,29 \text{ g de agua}$$

$$\frac{100 * 1,84\text{g}}{18,95} = 9,70 \text{ g de etanol}$$

4.3 Preparación del fotoreactor para reactivos gaseosos.

Inicialmente se utilizaron dos tipos de fuente de radiación, una fuente con fibras ópticas las cuales se introducían en cada uno de los canales del monolito (Figura 7) o una fuente de luz tubular la cual se colocaba debajo del monolito sin llegar a tocarlo (figura 8).

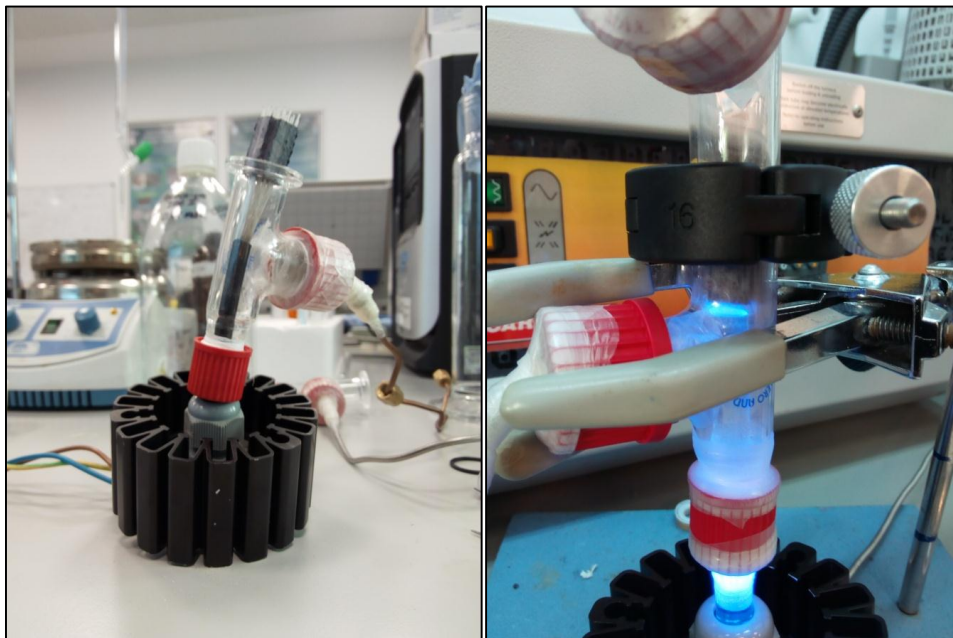


Figura 7. Fotoreactor con la fuente de fibras ópticas // Figura 8. Fotoreactor con la fuente tubular de metacrilato.

El fotoreactor se selló con parafilm para garantizar condiciones anaerobias durante los experimentos.

El fotoreactor tiene dos salidas una en la parte superior y otra en la parte inferior conectadas por un tubo de acero. La parte superior se conecta directamente al cromatografo para realizar el análisis de los gases de reacción y la parte inferior con un saturador. El saturador contiene la mezcla etanol-agua por el que se hace burbujear Ar con un caudal de 30 ml/min para saturar el gas con la mezcla etanol-agua (figura 9).

El gas portador, argón, burbujea por el saturador y crea un flujo constante que se introduce por el orificio inferior del fotoreactor, atraviesa la parte inferior donde se encuentra la fuente de luz y el monolito y termina saliendo por el orificio superior hasta el cromatógrafo donde va a ser analizado. Se dedicaba una media hora para purgar el sistema de oxígeno.

El efluente del fotoreactor se monitorizó en línea cada 3 minutos. Se realizaban mediciones hasta que se estabilizara la muestra por debajo de 0,02 % de oxígeno, posteriormente se encendía la radiación ultravioleta para la producción de hidrógeno.

Las mediciones se realizaron con un cromatógrafo de gases Agilent. La irradiación ultravioleta se midió antes y después de cada prueba fotocatalítica con un monitor Solar Light Co. para determinar el flujo de luz en mW/cm².

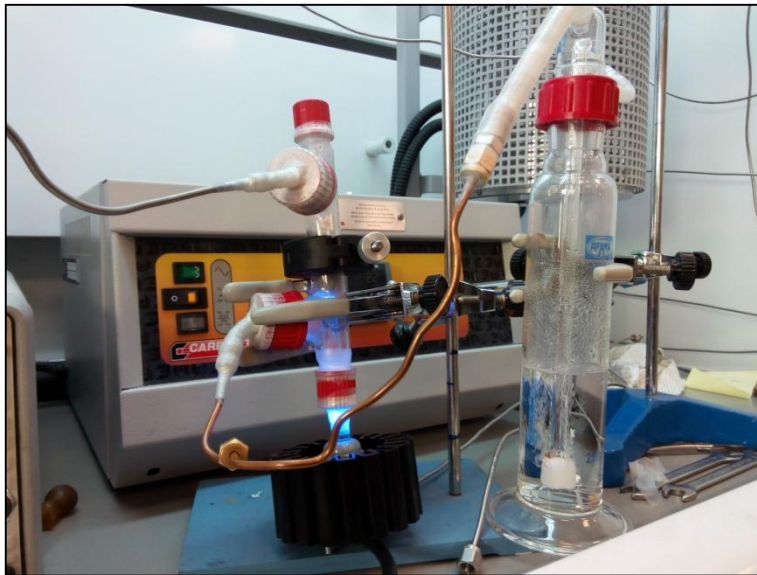


Figura9. Fotoreactor completo con saturador.

4.4 Fotoactividad de los fotocatalizadores en la producción de hidrógeno

Durante todos los experimentos para la optimización del sistema se realizaron los cálculos de la producción de H₂ y la actividad del catalizador expresada como cantidad de producto producido o de reactivo consumido por unidad de masa y tiempo.

La producción de hidrógeno observada se obtiene a partir del porcentaje de hidrógeno medido en el análisis cromatográfico en relación al caudal total de gas.

Las ecuaciones utilizadas para los cálculos con las siguientes:

Producción

$$= \frac{(\% \text{ Análisis cromatográfico H}_2)}{100} * \text{Caudal (30 ml/min)}$$

Ecuación 1. Producción de hidrógeno.

Fotoactividad

$$= \text{producción} \left(\frac{\text{ml}}{\text{min}} \right) * \left(\frac{1 \text{ mol}}{22400 \text{ ml}} \right) * \frac{10^{-6}}{1 \text{ mol}} * \frac{1}{\text{mg}_{\text{fotocatalizador}} * [A(\text{cm}^2) * \frac{\text{mW}}{\text{cm}^2}]}$$

Ecuación 2. Fotoactividad.

4.5 Optimización del proceso

4.5.1 Comparación de la transmisión de la fuente de luz

Primeramente, se evaluó el rendimiento de las dos fuentes de luz de las que disponíamos para utilizar la de mayor rendimiento durante los siguientes experimentos.

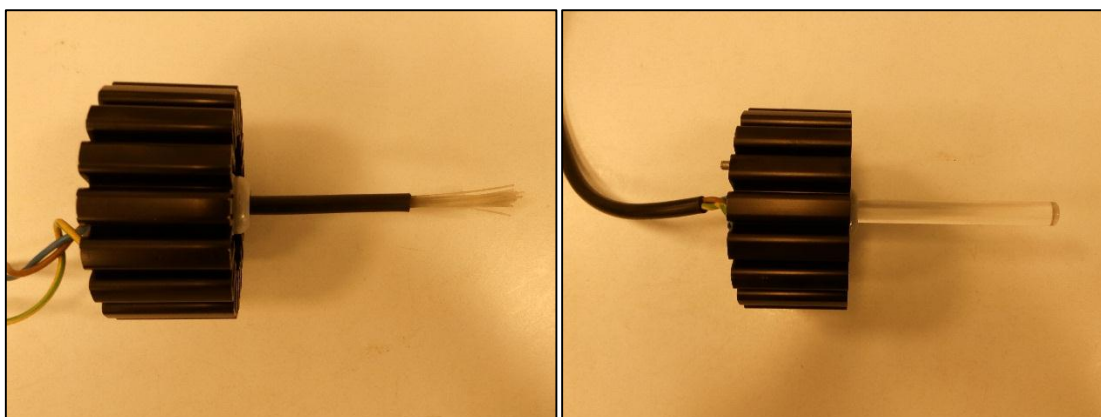


Figura 10. Fuente de luz con fibras ópticas // Figura 11. Fuente de luz con tubo de metacrilato.

La primera fuente es una fuente de radiación ultravioleta fabricada por Sacopa Sau, constituida por 4 LEDs ultravioletas de alta eficiencia que emiten a una longitud de onda de 3655 nm (12 W, 0,1 A) acoplados a un manojo de fibras ópticas (figura 10).

Cada fibra es de polimetilmetracrilato y mide 0,8 mm de diámetro y 10 cm de largo. Las fibras se encuentran recubiertas en la parte que no irradian al monolito para evitar pérdidas de radiación.

La segunda fuente de luz transmite la radiación por un tubo de polimetacrilato (figura 11). Se le denominará fuente tubular durante todo el documento. Está realizado por el mismo fabricante y la fuente de LEDS es la misma que la descrita anteriormente.

Fuente		Produccion H ₂ (ml/min)	Producción H ₂ /gcat (ml/min)/gcat	Actividad H ₂ μmol/(min*gca)	Producción H ₂ /cm ² (ml/min)/cm ²	Actividad H ₂ μmol/(min*cm ²)
Tubular	1	0,77	3,33	8,92	0,017	0,045
Fibras	2	0	0	0	0	0

Tabla 8. Producción y actividad de H₂ normalizado por gramos de catalizador y superficie según el tipo de luz.

Como se observa en la tabla superior la fuente de fibras ópticas no produce hidrógeno. Estos datos comprobados en el cromatograma muestran como se ha creado acetaldehído en el proceso. Esto significa que se ha producido una cantidad mínima de hidrógeno, pero el límite de detección del cromatógrafo es superior a la cantidad producida. Todos los experimentos posteriores se realizaron con la fuente tubular.

4.5.2 Distancia de la fuente de luz al monolito.

Durante el proceso de optimización se evaluó si la distancia del foco de luz a nuestro monolito podía variar el rendimiento del proceso de fotocatalisis y por lo tanto el rendimiento en la obtención de hidrógeno.

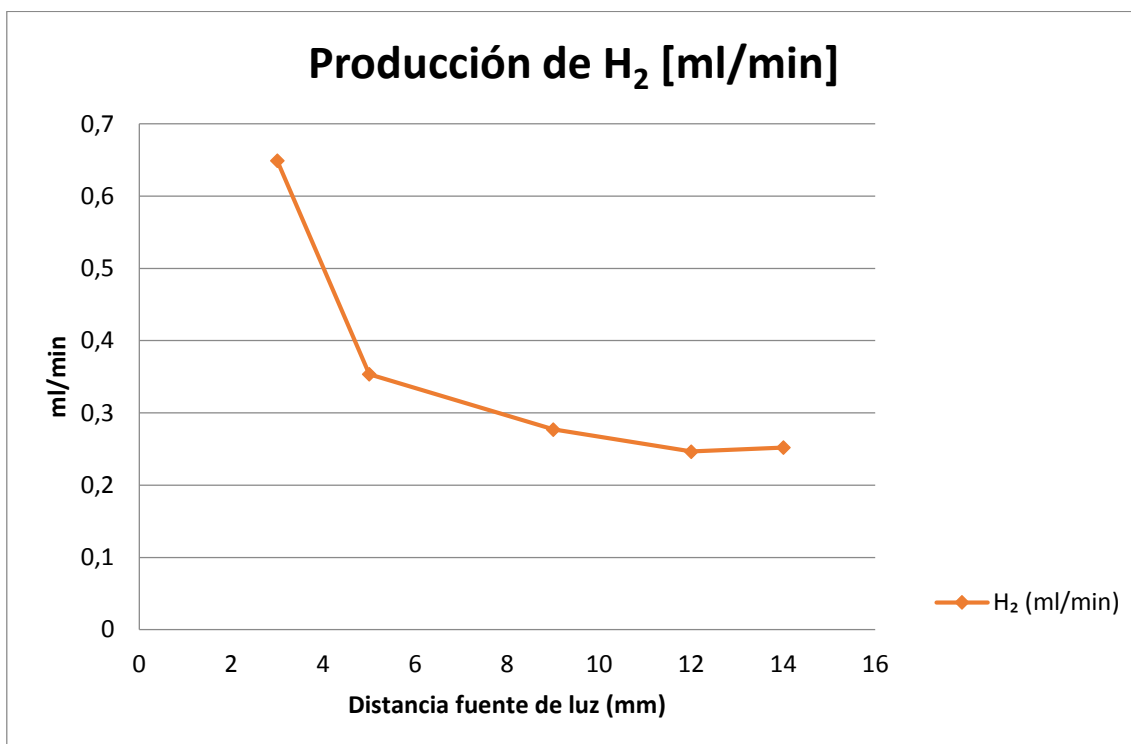
La gráfica 1 muestra la producción y actividad de H₂ según la distancia de la fuente de luz al monolito, en este caso se utilizó un monolito de 100 cpsi con 0,0232 gramos de TiO₂ con un 1% de nanopartículas de Au₅₀Cu₅₀.

Las distancias analizadas fueron 3 mm, 5 mm, 9 mm, 12 mm y 14 mm entre la fuente de luz y el monolito. Se observa como existe una tendencia a disminuir la producción de H₂ a medida que alejamos la fuente de la superficie catalítica. Este resultado podría parecer obvio, pero no lo es. El transporte de los fotones al fotocatalizador depende en gran medida de la geometría entre los LEDs, el cilindro de metacrilato y los canales del

monolito. Por otra parte, la transferencia de masa de los reactivos al fotocatalizador exige que exista una distancia mínima a la entrada del monolito.

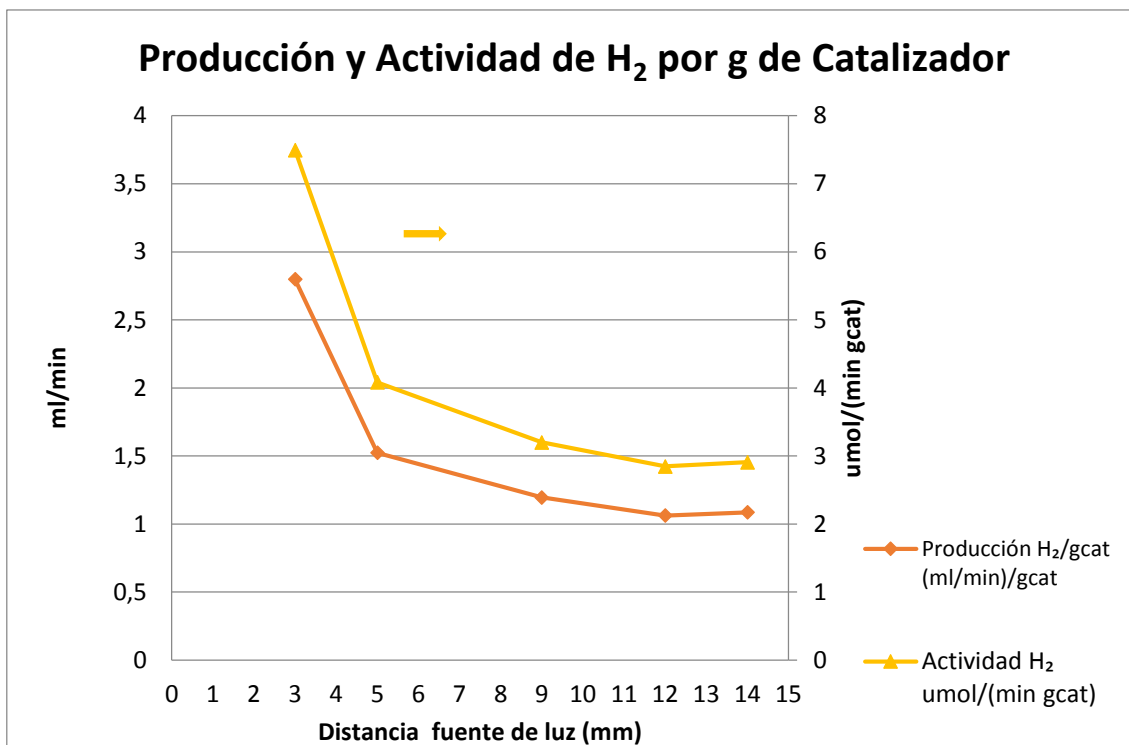
Distancia fuente luz (mm)	Producción H ₂ (ml/min)	Producción H ₂ /gcat (ml/min)/gcat	Actividad H ₂ μmol/(min*gcat)	Producción H ₂ /cm ² (ml/min)/cm ²	Actividad H ₂ μmol/(min*cm ²)
3	0,64	2,79	7,50	0,010	0,030
5	0,35	1,53	4,09	0,007	0,020
9	0,27	1,20	3,23	0,005	0,011
12	0,24	1,07	2,84	0,005	0,012
14	0,26	1,08	2,90	0,005	0,010

Tabla9. Producción de H₂ y actividad normalizado por gramos de catalizador y superficie según distancia de la fuente al monolito.

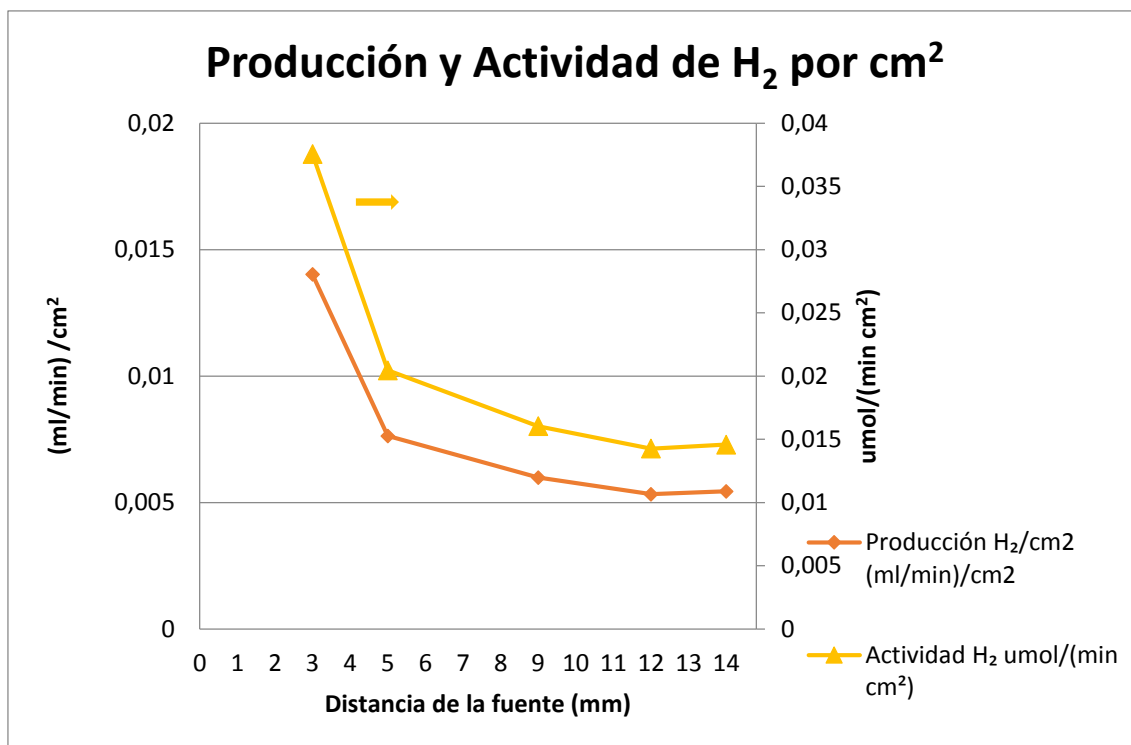


Gráfica 1. Producción de H₂ conforme a la distancia entre la fuente de luz y el monolito.

Como muestran las gráficas 2 y 3, la producción y actividad de H₂ normalizadas tanto por gramos de fotocatalizador, como por cm² de superficie cubierta por fotocatalizador disminuye al aumentar la distancia entre la fuente de radiación y el monolito.



Gráfica 2. Producción y actividad de H₂ normalizado por gramos de catalizador según distancia entre la fuente y el monolito.



Gráfica 3. Producción y actividad de H₂ normalizado por superficie catalizador en cm² según distancia entre la fuente de luz monolito.

Por lo tanto, a la hora de realizar cualquier experimento ya podemos fijar la variable de la distancia en 3 mm donde el rendimiento del proceso es mayor según lo experimentado.

4.5.3 Obtención de H₂ con catalizador sin nanopartículas Au₅₀Cu₅₀ normalizado por g de catalizador y por cm².

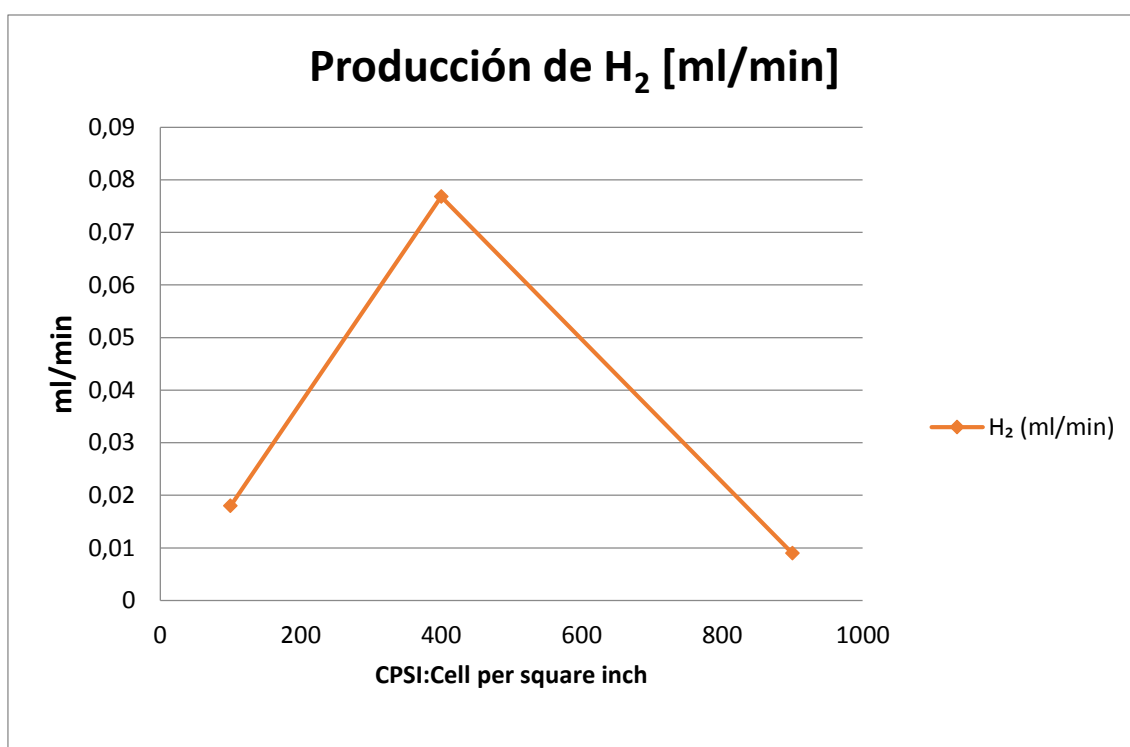
En el siguiente experimento se analizó la producción de H₂ sin el uso de las nanopartículas Au₅₀Cu₅₀, solamente con TiO₂.

Para este análisis se realizaron 3 pruebas con 3 monolitos diferentes de 100, 400 y 900 cpsi.

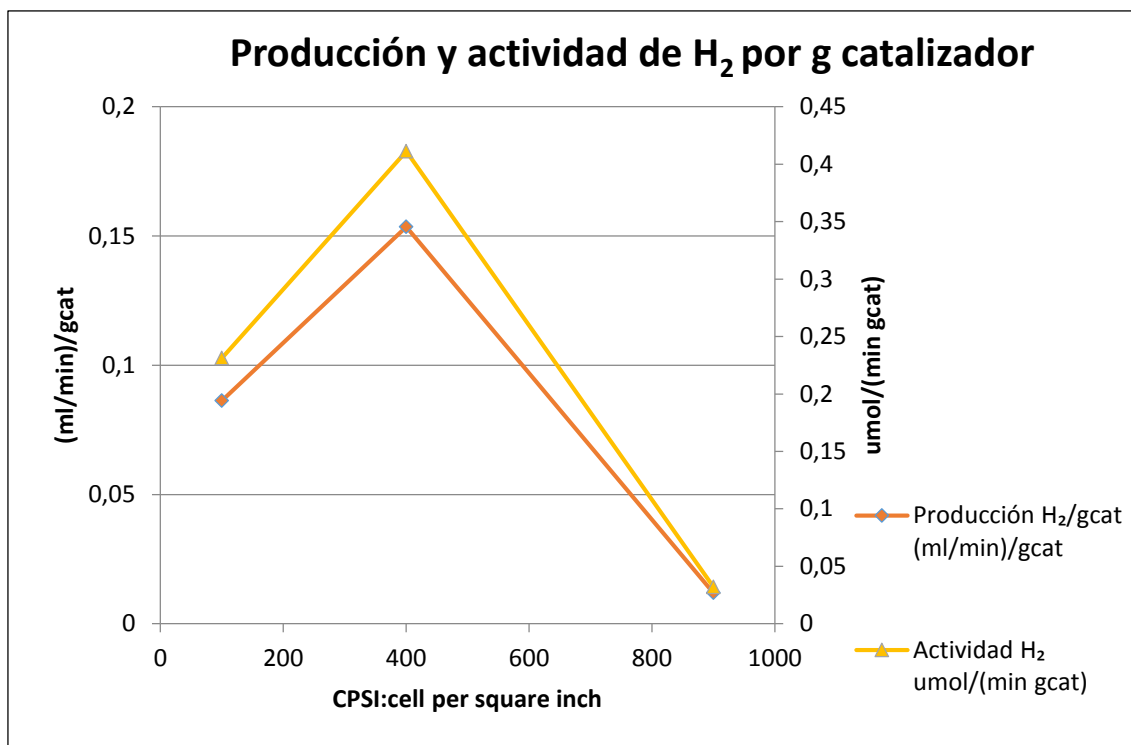
Tipo de monolito	Producción H ₂ (ml/min)	Producción H ₂ /gcat (ml/min)/gcat	Actividad H ₂ μmol/(min*gcat)	Actividad H ₂ μmol/(min*cm ²)
100	0,018	0,086	0,231	0,001
400	0,077	0,153	0,411	0,002
900	0,009	0,012	0,032	0,0001

Tabla 10. Producción y actividad de H₂ normalizado por gramos de catalizador y superficie según el tipo de monolito.

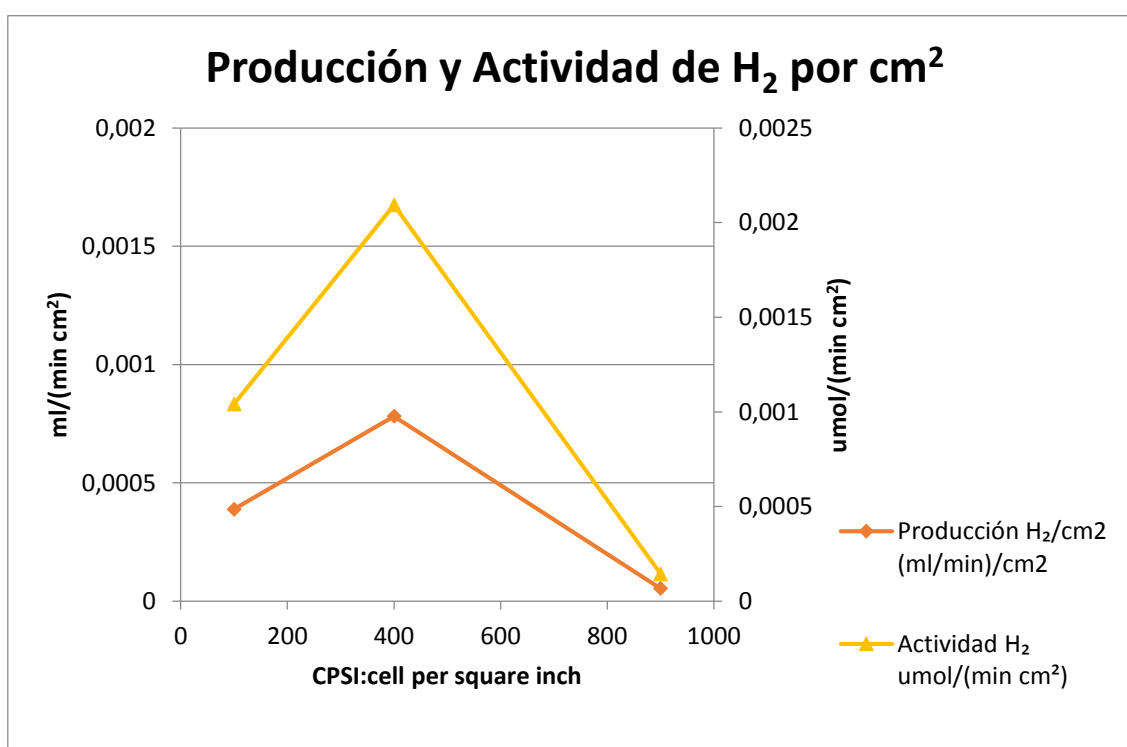
Las gráficas 4-6 muestran la producción y actividad de H₂ obtenidas.



Gráfica 4. Producción de H₂ según tipo de monolito.



Gráfica 5. Producción de H₂ y actividad normalizado por gramos de catalizador según el tipo de monolito.



Gráfica 6. Producción de H₂ y actividad normalizado por superficie según el tipo de monolito.

Como muestra la tabla 10 y los gráficos anteriores la producción de hidrógeno es mucho menor en ausencia de las nanopartículas Au-Cu.

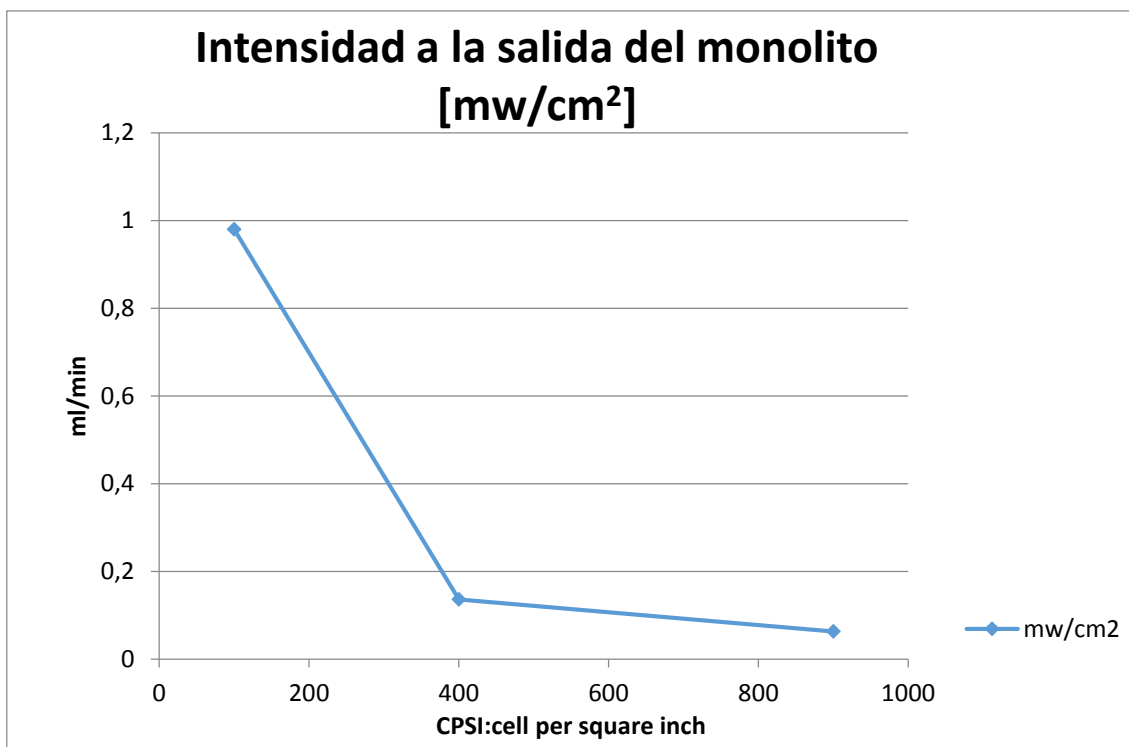
4.5.4 Obtención de H₂ con catalizador con un 1% de nanopartículas de Au₅₀Cu₅₀.

En el siguiente análisis se comprueba como la producción de H₂ no aumenta conforme aumentamos los gramos de catalizador o la superficie catalítica. Para este análisis se realizaron 3 pruebas con 3 monolitos con diferentes cpsi aumentando su peso en TiO₂ y superficie, con un 1% de Au₅₀Cu₅₀.

CPSI	cm ²	G TiO ₂
100	46,3	0,23
400	98,3	0,50
900	167,0	0,74

Tabla 11. Superficie y gramos de catalizador por tipo de monolito.

Respecto a los datos representados en la gráfica 7 se comprueba que la intensidad de la luz analizada a la salida de los canales de los diferentes monolitos disminuye conforme va aumentando el número de cpsi por monolito. Esto explica por qué al aumentar el número de canales la obtención de hidrógeno disminuye, aunque aumente la superficie fotocatalítica y los gramos de catalizador por cm². Claramente la transferencia de fotones empeora al aumentar la superficie expuesta de fotocatalizador en el monolito en las dimensiones estudiadas. Por tanto, el resto de los ensayos se realizaron con monolitos de 100 cpsi.

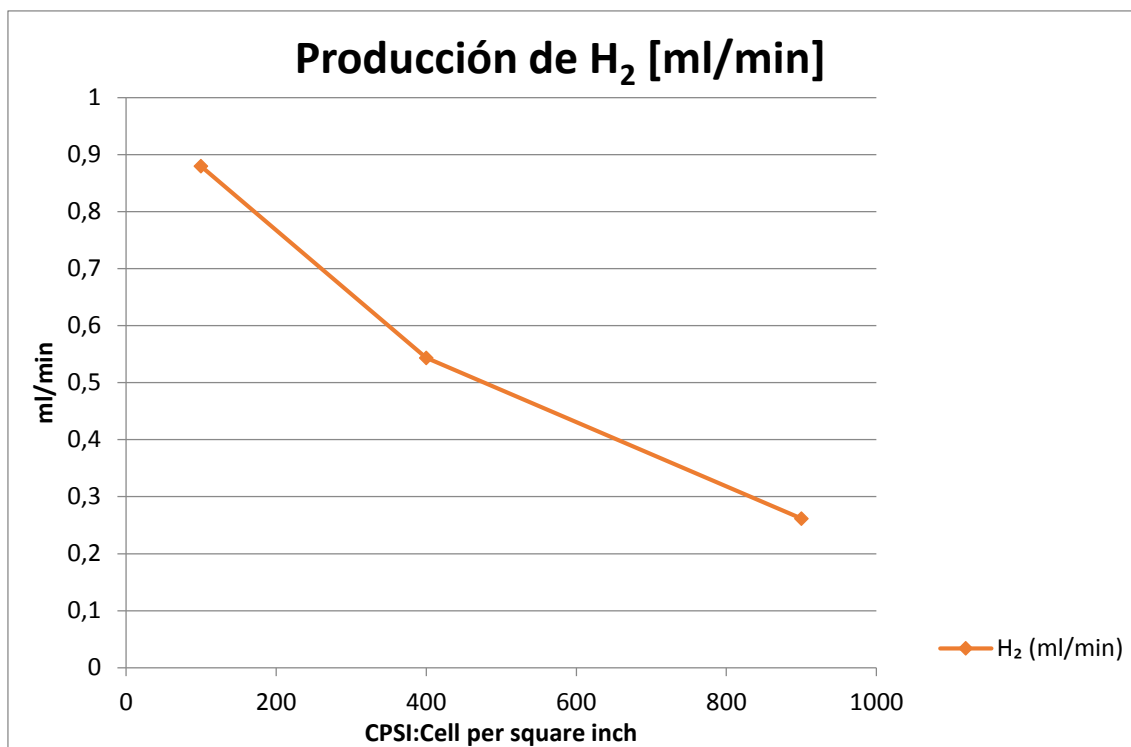


Gráfica 7. Intensidad de la radiación a la salida de cada tipo de monolito.

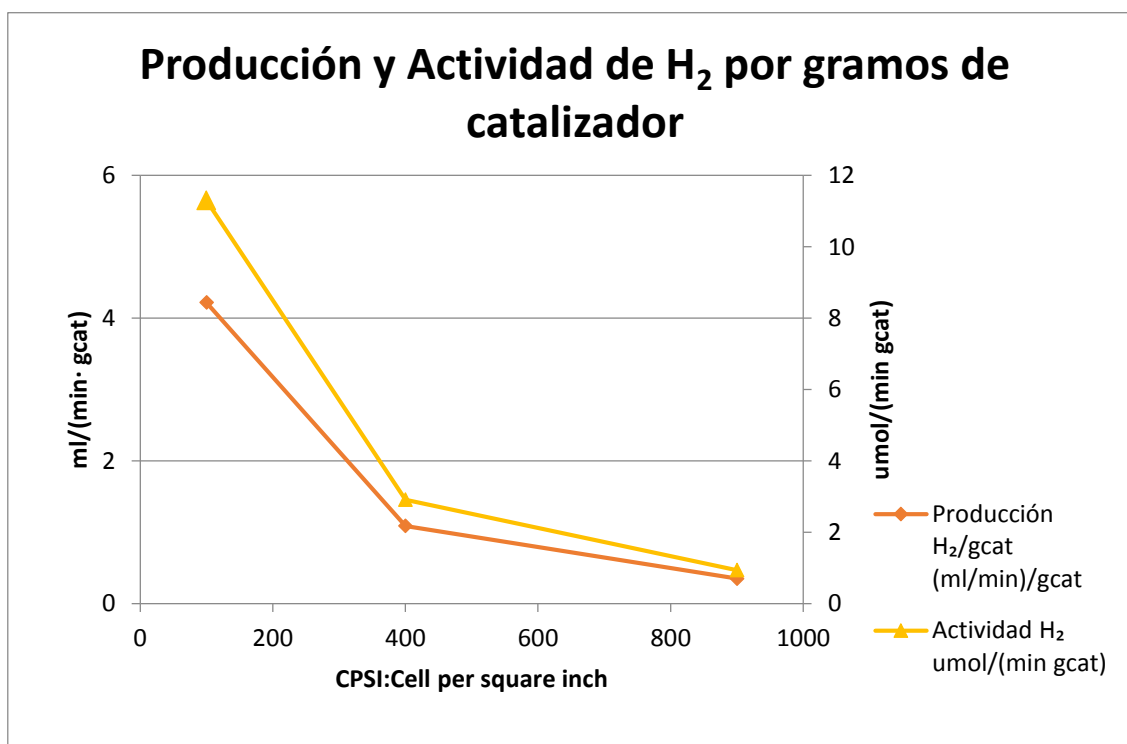
Los gráficos 8-10 muestran la producción de H₂ y actividad de los distintos monolitos fotocatalizadores.

Tipo de monolito	Producción H ₂ (ml/min)	Producción H ₂ /gcat (ml/min)/gcat	Actividad H ₂ μmol/(min*gcat)	Producción H ₂ /cm ² (ml/min)/cm ²	Actividad H ₂ μmol/(min*cm ²)
100	0,8797	4,2194	11,3020	0,0190	0,050
400	0,5437	1,0870	2,9117	0,0055	0,014
900	0,2618	0,3496	0,9364	0,0015	0,0041

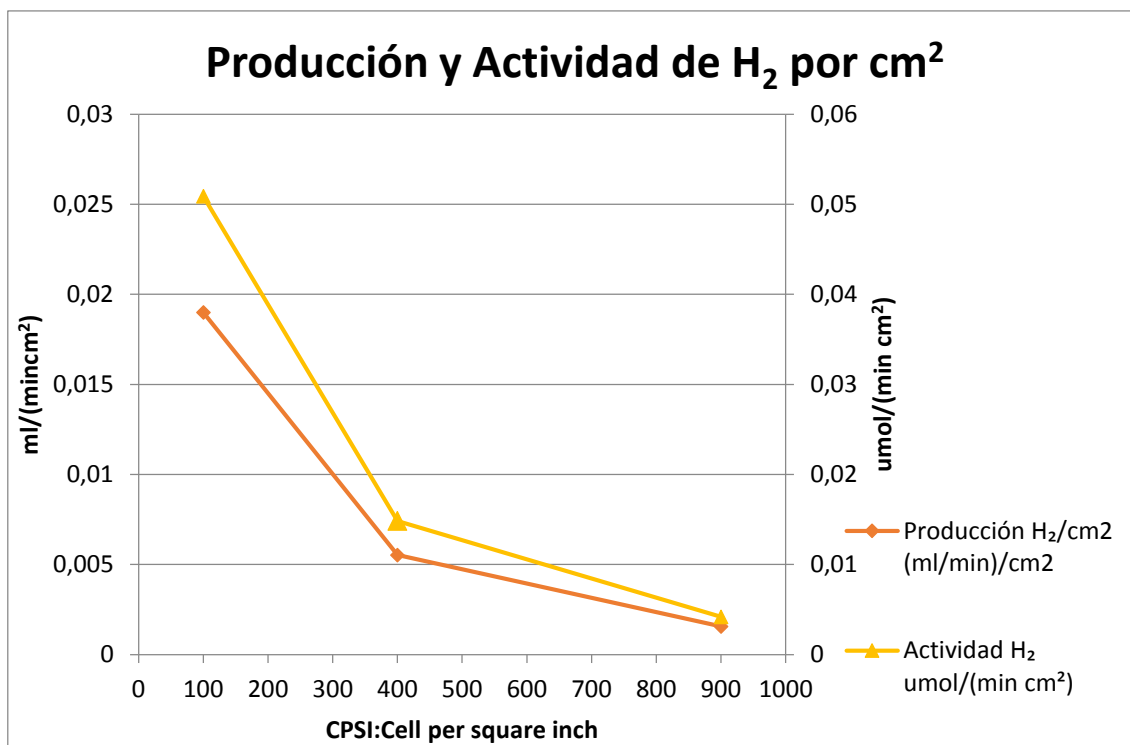
Tabla 12. Producción de H₂ y actividad normalizado por gramos de catalizador y superficie según distancia de la fuente al monolito.



Gráfica 8. Producción de H₂ según el tipo de monolito.



Gráfica9. Producción de H₂ y actividad normalizado por gramos de catalizador según el tipo de monolito.



Gráfica 10. Producción de H₂ y actividad por cm² de superficie según el tipo de monolito.

Respecto la producción de hidrógeno según el porcentaje de nanopartículas de Au₅₀Cu₅₀ utilizado se comprueba que al aumentar la cantidad de nanopartículas de Au₅₀Cu₅₀ que cubre el catalizador la producción de hidrógeno disminuye.

% de Au ₅₀ Cu ₅₀	Producción H ₂ (ml/min)	Producción H ₂ /gcat (ml/min)/gcat	Actividad H ₂ μmol/(min*gcat)	Producción H ₂ /cm ² (ml/min)/cm ²	Actividad H ₂ μmol/(min*cm ²)
1	0,88	4,22	11,32	0,019	0,050
2	0,29	1,40	3,74	0,006	0,017

Tabla 13. Producción de H₂ y actividad normalizado por gramos de catalizador y cm² de superficie.

Esto puede ser debido a que las nanopartículas de Au₅₀Cu₅₀ ya han cubierto los espacios posibles creados por el óxido TiO₂ en la superficie y se comienzan a aglomerar en diferentes puntos.

4.5.5 Obtención de H₂ duplicando la longitud de los canales del monolito con un 1% de nanopartículas de Au₅₀Cu₅₀.

Dado que se midió la existencia de fotones a la salida del monolito fotocatalizador de 100 cpsi, se pensó en la posibilidad de aumentar la producción de hidrógeno mediante la utilización de dos monolitos en serie. No obstante, los siguientes análisis muestran como la producción de H₂ no se duplica al duplicar la longitud de los canales y por consiguiente su superficie catalítica, tanto para monolitos de óxido de titanio sin nanopartículas como para monolitos con nanopartículas de Au₅₀Cu₅₀, ya que se realizaron los dos experimentos.

Nº Monolitos	Producción H ₂ (ml/min)	Producción H ₂ /gcat (ml/min)/gcat	Actividad H ₂ μmol/(min*gca)	Producción H ₂ /cm ² (ml/min)/cm ²	Actividad H ₂ μmol/(min*cm ²)
1	0,483	1,115	2,978	0,0052	0,0139
2 -Doble	0,0163	0,0364	0,0966	0,0001	0,0004

Tabla 14. Producción de H₂ y actividad normalizado por gramos de catalizador y cm² de superficie.

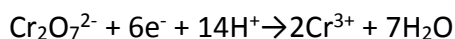
Imprevisiblemente la gráfica de barras muestra como un monolito sólo produce más que un monolito doble tanto con nanopartículas de Au₅₀Cu₅₀.

Para corroborar el resultado se midió la intensidad de la radiación ultravioleta a la salida del monolito doble, obteniéndose un valor mucho menor (0,16 mW/cm²) que a la salida de un solo monolito (0,70 mW/cm²).

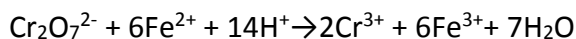
4.6 Cálculo de la cantidad de la demanda química de oxígeno (DQO).

Muchas de las aguas residuales contienen un amplio espectro de sustancias orgánicas en su composición, normalmente en concentraciones muy bajas. Por lo tanto, es muy complicado determinar todas las sustancias individualmente, por eso se aplicó el método standard del cálculo de la demanda química de oxígeno (DQO). Éste método indirecto nos indica la cantidad de materia orgánica en el medio. Para realizar el cálculo de la demanda química de oxígeno se utilizó el método estándar de oxidación con dicromato de potasio.

La siguiente reacción es la que tiene lugar en el proceso, donde el dicromato se oxida:



El exceso de K₂Cr₂O₇ es determinado con ferroína y una sal ferrosa (se utiliza una sal de Ag como catalizador en medio ácido):



El método es válido para aguas con un mínimo de COD de 500 mg/l.

4.6.1 Preparación de los reactivos.

Se prepararon los siguientes reactivos para realizar la valoración:

Dicromato de potasio-ácido sulfámico:

2.942 g de Dicromato de potasio K₂Cr₂O₇ + 0.12 g de ácido sulfámico (NH₂SO₃H) en 250 ml de agua destilada.

Sulfato de plata –ácido sulfúrico:

10 g de sulfato de plata (Ag₂SO₄) + 1 litro de ácido sulfúrico (H₂SO₄).

Sulfato de hierro y amonio:

6.875 g de (NH₄) Fe(SO₄) + 5 ml de ácido sulfúrico (H₂SO₄) en 250 ml de agua destilada.

Hidrogenoftalato de potasio KC₈H₅O₄:

0.1063 g de KC₈H₅O₄ en 250 ml de agua destilada.

4.6.2 Procedimiento.

Se prepararon dos matraces aforados de 250 ml, se introdujo 1 ml de K₂Cr₂O₇ con 3 ml de sulfato de plata-ácido sulfúrico con 0,2 ml de la muestra a analizar.

Seguidamente colocamos los matraces en reflujo durante dos horas.

Cuando el líquido se hubo enfriado se incorporaron 3 gotas de ferroína y se comenzó la valoración.

El matraz se localiza debajo de una probeta de 25 ml donde se vierte gota a gota el sulfato de amonio y hierro, mientras se agita la mezcla contenida en el matraz. En el momento en el que la mezcla cambia de color del amarillo verdoso al marrón, se para el

goteo del sulfato de amonio y hierro. El cambio de color es un indicador visual que nos indica la reducción del Fe³⁺ al Fe²⁺.

Para el cálculo de la concentración C expresada en moles por litro se utiliza la siguiente ecuación:

$$C = 6 \times 0.04 \times V_1 / V_2$$

V₁= Volumen del dicromato de potasio en mililitros.

V₂= Volumen del sulfato de hierro y amonio utilizado en la valoración.

Para realizar el cálculo de la demanda química de oxígeno se utiliza la siguiente expresión:

$$DQO = 8000 \times C (V_1 - V_2) / V_0 \text{ donde;}$$

DQO= Demanda química de oxígeno de la muestra en mg/l;

C= concentración de sulfato de hierro y amonio

V₁ =Volumen en mililitros del sulfato de hierro y amonio usado en la valoración del blanco.

V₂=Volumen en mililitros utilizado en la solución con la muestra a analizar.

V₀= Volumen en mililitros de la muestra utilizada [7].

4.7 Preparación de las aguas de muestra.

La preparación de las aguas residuales se realizó para eliminar el mayor número de sólidos en suspensión y reducir la turbidez de las aguas, puesto que la turbidez interfiere en la interacción de la luz ultravioleta y el catalizador en el proceso fotocatalítico.

Primeramente, se centrifugó cada muestra a 6000 rpm durante 10 minutos y luego se filtró el líquido sobrenadante con un filtro de 1 µm de tamaño.

4.8 Preparación del fotoreactor para trabajar con líquidos.

Cuando se hubo optimizado todo el proceso con los reactivos gaseosos de la mezcla modelo etanol-agua se comenzó a inundar el fotoreactor sumergiendo el monolito en las aguas residuales de muestra para evaluar el proceso con una solución líquida.

Para poder trabajar en líquido y que el monolito se encontrara sumergido en el agua, hubo que invertir el foco de luz (figura 12), ahora el tubo se encontraba en la parte superior y producía la luz hacia la parte secundaria del reactor donde se encontraba el monolito sumergido en el agua de muestra (figura 13). La parte inferior se encontraba conectada al gas portador (Ar), el cual burbujeaba desde la parte inferior a través del agua introducida. El conducto de la parte superior del reactor es la salida del gas que se conectó directamente con el cromatógrafo.

Primeramente, antes de introducir la primera muestra de agua se realizó un experimento introduciendo la misma mezcla gaseosa modelo etanol-agua que en los casos anteriores para comprobar si con la modificación del reactor obteníamos una producción de hidrógeno similar al caso de trabajar en fase gaseosa.

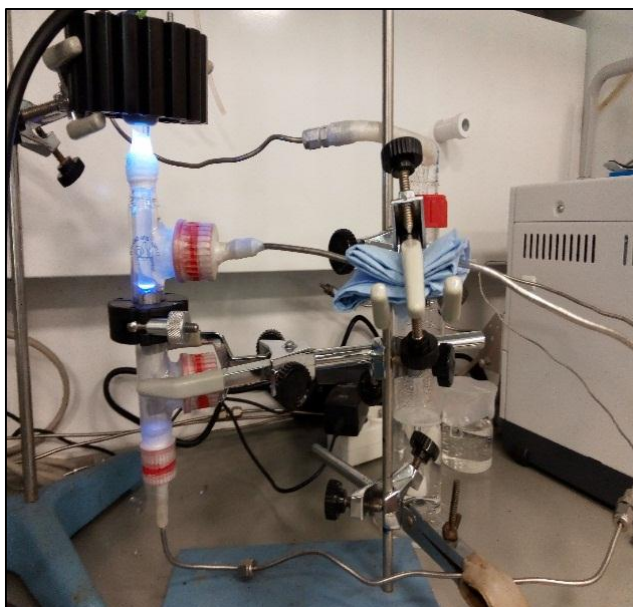


Figura 12. Reactor con fuente de luz invertida.



Figura 13. Monolito 100 cpsi sumergido en agua residual de cerveza dentro del fotoreactor.

5. Resultados:

5.1 Demanda química de oxígeno DQO (mg/l) de las muestras de aguas residuales reales utilizadas.

Se realizaron análisis duplicados para conocer la DQO (mg/l) de cada muestra. Se observa como la DQO de la mezcla modelo etanol-agua es 93 veces superior al agua residual de la industria de la cerveza y 332 veces superior al agua residual de la industria del papel reciclado.

Cálculos de la demanda química de oxígeno (DQO) (mg/l)		
Análisis 1	ETANOL/AGUA	214481
	CERVEZA	2527
	PAPEL RECICLADO	703
Análisis 2	ETANOL/AGUA	233363
	CERVEZA	2062
	PAPEL RECICLADO	691

Tabla 15. Demanda química de oxígeno de las muestras líquidas.

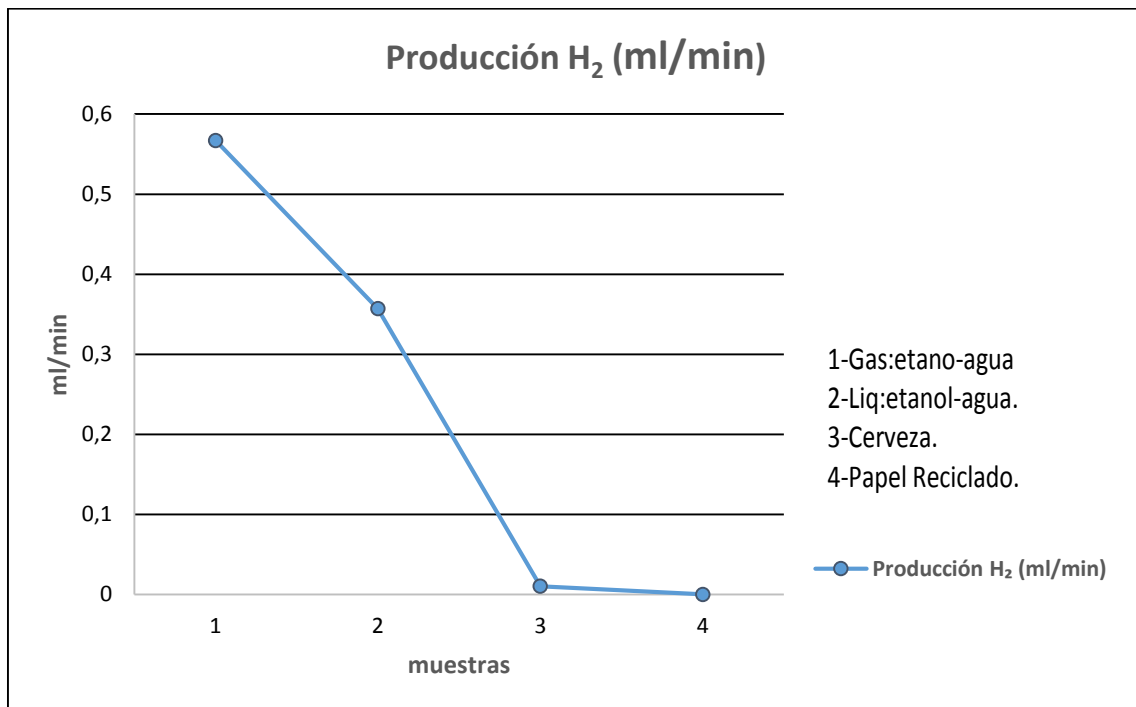
5.2 Obtención de H₂ de las muestras de aguas residuales industriales.

El primer resultado a destacar es que se obtiene menos hidrógeno cuando la reacción fotoquímica se lleva a cabo en fase líquida en comparación al hidrógeno producido en fase gas (tabla 16). Esto se atribuye a la atenuación de los fotones en el líquido.

En segundo lugar, la producción de hidrógeno es proporcional a la cantidad de materia orgánica que existe en la composición de las aguas, siendo la concentración de materia orgánica en la mezcla modelo etanol-agua dos órdenes de magnitud superior a la de las aguas residuales de cerveza y papel reciclado. Por lo tanto, la obtención de hidrógeno a partir de las aguas residuales industriales utilizadas ha sido mucho menor, tal y como se muestra en la tabla 16 y gráfica 11. No obstante, destaca la producción de hidrógeno obtenida a partir de las aguas residuales de la industria de la cerveza, con la que se obtiene la mejor relación entre la producción de hidrógeno y el contenido en materia orgánica. No se detecta producción de hidrógeno a partir de aguas residuales de la industria del papel, probablemente debido al contenido bajo en materia orgánica.

Experimento	Producción H ₂ (ml/min)	Producción H ₂ /gcat (ml/min)/gcat	Actividad H ₂ μmol/(min*gcat)	Producción H ₂ /cm ² (ml/min)/cm ²	Actividad H ₂ μmol/(min*cm ²)
etanol-agua (en fase gaseosa)	0,57	2,72	7,28	0,012	0,033
etanol-agua (en fase líquida)	0,36	1,71	4,59	0,008	0,021
Cerveza	0,01	0,05	0,13	0,0002	0,0006
Papel	0	0	0	0	0

Tabla 16. Producción de H₂ y actividad normalizado por gramos de catalizador y superficie.



Gráfica11.Producción de H₂ de las muestras.

6. Conclusiones:

Es posible obtener hidrógeno en un proceso fotocatalítico con un catalizador de TiO₂ con nanopartículas de Au₅₀Cu₅₀ a partir de aguas residuales reales tales como de la industria cervecera.

La cantidad de H₂ obtenido depende de la cantidad de materia orgánica presente en las aguas.

La obtención de H₂ es menor cuando el proceso fotocatalítico se realiza en fase líquida respecto a cuándo se lleva a cabo en fase gaseosa.

En el diseño del fotoreactor, los resultados obtenidos con una fuente LED de luz ultravioleta y un tubo cilíndrico de metacrilato como guía de luz son mucho mejores que los obtenidos con fibra óptica.

La obtención de H₂ es menor a medida que aumentamos el número de celdas del monolito, aunque aumentemos el área expuesta de fotocatalizador debido a la transferencia de los fotones. Existe asimismo una longitud óptima del monolito en el que se aprovecha la luz al máximo y una distancia óptima entre la fuente de luz y el monolito.

La presencia de nanopartículas metálicas en el fotocatalizador aumenta en más de un orden de magnitud la obtención de hidrógeno respecto al TiO₂.

La obtención de H₂ es menor utilizando un catalizador con un 2% de nanopartículas de Au₅₀Cu₅₀ que utilizando un catalizador con un 1% de nanopartículas Au₅₀Cu₅₀, posiblemente debido al bloqueo de los centros activos del TiO₂ en presencia de un exceso de nanopartículas metálicas.

El proceso fotocatalítico para la obtención de H₂ y depuración simultánea de materia orgánica es un método viable y con gran proyección de futuro por su posible ahorro energético, aunque es necesario profundizar y optimizar el proceso.

7. **Bibliografía:**

- [1] Corning.celcor substrate. (2013). Producto information.
- [2] J.Tolgyessy.Pa.(1993). Chemistry and Biology of water,air and and soil.
- [3] Lee, & Droste. (1996). *Mecanismos de depuración biológica*.
- [4] Luis Fernando Garcés Giraldo, E. A.(2004).La fotocatalisis como alternativa para el tratamiento de aguas residuales. *Revista Lasallista de investigación-Vol 1 No.1*, 92.
- [5] Ministerio de Industria, t. *Estudio de prospectiva: Estudio energético en el sector del agua*.Obtenido de www.idae.es.
- [6] Bonmatí, E. (2014). Obtención de hidrógeno a partir de agua y etanol con fotocatalizadores Au-M/TiO₂.
- [7] S, M. (2002). *Solar Detoxification*. UNESCO.

